

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-36

N° 27

Etude sur la Couleur des Corps par Réflexion

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1936

par

JEAN-MICHEL SARRAF

Pharmacien

Diplômé de Sérologie de la Faculté de Médecine de Paris

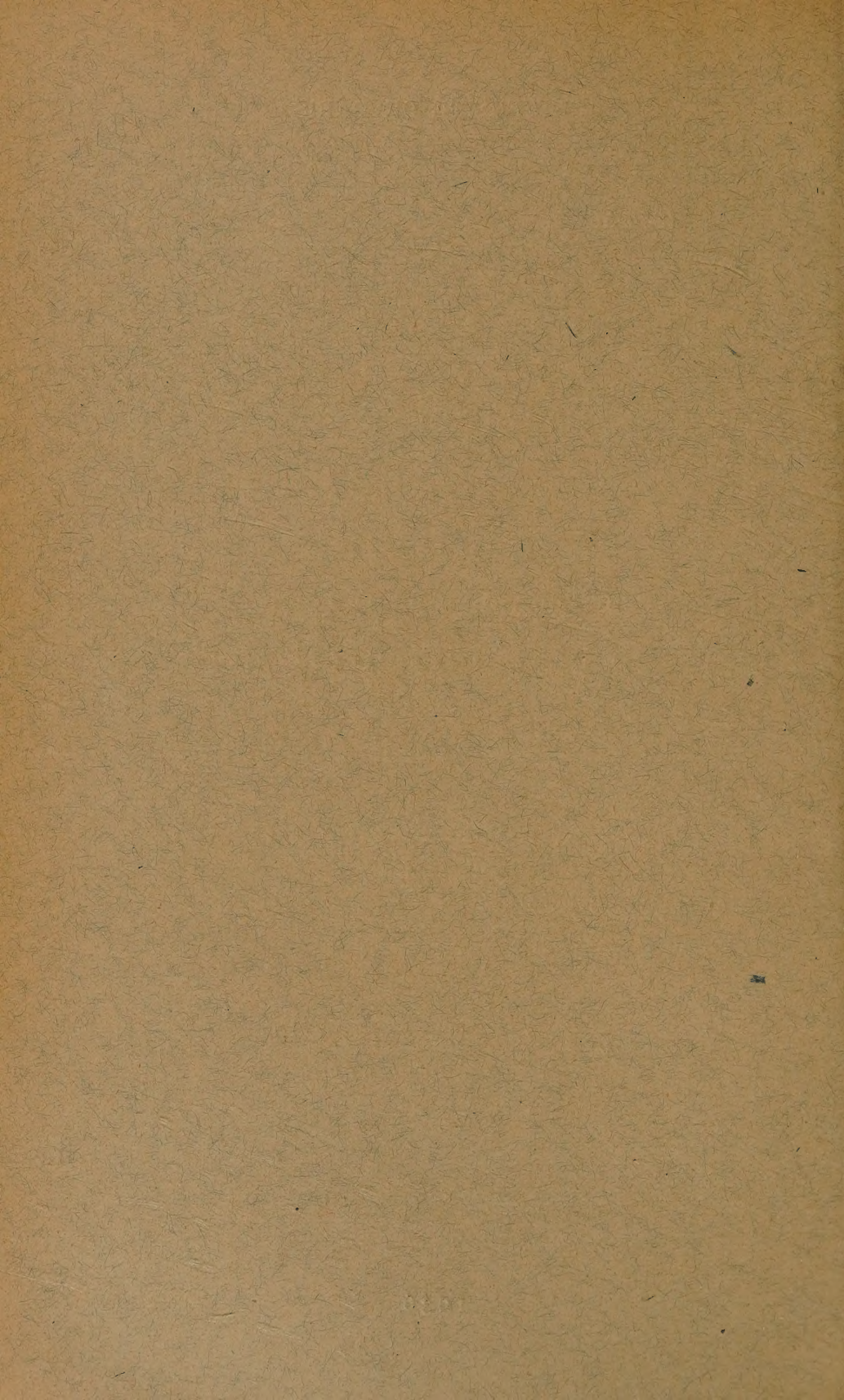
JURY

MM TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS
LES PRESSES MODERNES

96, GALERIE BEAUJOLAIS

1936



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-36

N° 27

Etude sur la Couleur des Corps par Réflexion

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(**PHARMACIE**)

présentée et soutenue le **Juillet 1936**

par

JEAN-MICHEL SARRAF

Pharmacien

Diplômé de Sérologie de la Faculté de Médecine de Paris

JURY { MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, GALERIE BEAUJOLAIS

1936

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, Doyen, O. *, ☼ I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. *, ☼ I.
P. DESPORT, Secrétaire, *, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. *, ☼ I.	Botanique générale.
PERROT, C. *, ☼ I.	Histoire naturelle des Médica- ments.
COUTIÈRE, O. *, ☼ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, ☼ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. *, ☼ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. *, ☼ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, ☼ I.	Physique.
DAMIENS, *, ☼ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, ☼ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, ☼ I.	Chimie organique.
LUTZ, *, ☼ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, ☼ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, ☼ I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. *, ☼ I.

Professeurs Honoraires : MM. BÉHAL, G. O. *, ☼ I., Membre de l'Institut,
DÉLÉPINE, O. *, ☼ I. Membre de l'Institut. GUERBET, O. *, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, ☼ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, ☼ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, ☼ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, *, ☼ I.	Chimie minérale.
BACH, *, ☼ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, ☼ A.	MM. MASCRÉ, *, ☼ I.	MM. BEDEL, *, ☼ I. RÉGNIER, *, ☼ I.
	FLEURY, *, ☼ I.	
PICON, *, ☼ I.	BACH, *, ☼ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, *, ☼ I., agrégé, chargé res T.P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, *, ☼ I. et RÉGNIER, *, ☼ I., agrégés, chargés des travaux de ..	Chimie analytique.
SOUÈGES, *, ☼ I.	Micrographie.
LEROUX, *, ☼ I.	Physique.
DEVAL, *, ☼ I.	Microbiologie.
DELABY, *, ☼ I., PICON, *, ☼ I. et MASCRÉ, *, ☼ I., agrégés, chargés des	{ Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, *, ☼ I.



A NOTRE PRÉSIDENT DE THÈSE
MONSIEUR LE PROFESSEUR E. TASSILLY

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'Honneur

*Que nous remercions de l'honneur qu'il a
bien voulu nous faire, en acceptant de présider
notre jury de Thèse.*

En témoignage de notre profond respect.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. FABRE

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien en Chef du groupe hospitalier Necker-Enfants-Malades
Chevalier de la Légion d'Honneur

*Nous prions M. FABRE de croire à notre
reconnaissance respectueuse pour les savantes
directives qu'il nous a données, grâce auxquelles
nous avons pu mener à bonne fin cette
étude.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BEDEL

*Qui a bien voulu s'intéresser à notre travail,
et faire partie de notre Jury, nous adressons
l'hommage respectueux de notre vive gratitude.*

A MONSIEUR CHARLES SANNIÉ

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris
Directeur de l'Identité Judiciaire
Chevalier de la Légion d'Honneur

Qui a bien voulu nous accueillir dans ses laboratoires, et nous a proposé le sujet de cette thèse.

Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

A NOTRE MAITRE PAUL CRISTOL

Professeur de Chimie Biologique
à la Faculté de Médecine de Montpellier

*Qui nous a initié dans notre profession et
auquel nous sommes heureux d'exprimer no-
tre très respectueuse et sincère affection.*

Ce travail a été effectué au laboratoire de l'Identité Judiciaire de la Préfecture de Police de Paris.

Nous avons eu l'honneur et l'heureuse fortune de collaborer avec M. AMY, sous-directeur de l'Identité Judiciaire. Il nous a sans cesse amicalement guidé et conseillé. C'est à la précision de son enseignement, et à la clarté de ses leçons, que nous devons nos recherches. Nous ne pourrions l'oublier. Nous sommes heureux de lui dédier ce modeste travail, en respectueux hommage de gratitude.

Nous ne pouvons non plus oublier M. POREMSKI, collaborateur de M. SANNIÉ, qui a tout fait pour nous aider dans notre travail.

Nous le prions de bien vouloir accepter le témoignage de notre reconnaissance.

A tous nos camarades de laboratoire, nous adressons un très cordial souvenir.

Introduction

L'étude de la variation du coefficient d'absorption des corps en fonction de la longueur d'onde est utilisée depuis longtemps à la caractérisation des espèces chimiques.

Cette étude suppose que le corps en question soit suffisamment transparent dans la région visible, ultra-violet ou infra-rouge du spectre. Or, cette condition n'est pas toujours réalisée. Si le corps est soluble, on est obligé de diluer la solution ; si le corps est solide, et insoluble, on réduit son épaisseur. Il y a pourtant des cas où aucune de ces opérations n'est possible. Cela arrive, par exemple, toutes les fois que la matière colorante est fixée sur un support opaque, dont on ne peut la détacher sans détériorer le support (opérations souvent impossibles) ; ou sans modifier d'une manière inconnue les propriétés du principe colorant. Enfin la méthode classique d'observation par transparence est également inapplicable avec les corps très diffusants.

Le service de l'Identité Judiciaire a entrepris, sous la direction de Monsieur le Professeur SANNIÉ, un important travail qui a pour but de chercher à résoudre toutes ces difficultés.

Nous n'y ajoutons qu'une contribution modeste en abordant le problème de tracer des courbes d'absorption dans le visible par l'analyse spectrale de la lumière diffusée.

L'étude spectrale de la lumière réfléchie par les corps colorés ne paraît pas avoir, jusqu'ici, beaucoup attiré l'attention des chercheurs.

BOUASSE, dans son *Traité de Physique* ⁽¹⁾ reste sceptique sur les possibilités d'une telle étude : « Il n'y a aucun intérêt, dit-il, à déterminer exactement la composition des

(1) H. BOUASSE. *Vision et reproduction des formes et des couleurs*. 1 vol., 561 p., 267 fig., 6 pl. hors-texte ; Paris, Delagrave, 1917.

« lumières émises par les matières colorées, ne serait-ce qu'en
« raison de sa variabilité d'un échantillon à l'autre. » De même le Professeur FABRY, dans son introduction générale à la photométrie ⁽¹⁾ écrit :

« Dès que l'on considère non plus un élément de volume
« mais un volume fini, le problème de la propagation de la
« lumière dans un milieu trouble se complique terriblement,
« à cause des diffusions successives que subit le faisceau primitivement dirigé. Le flux diffusé une première fois rencontre d'autres éléments de volume qui le diffusent de nouveau et ainsi de suite ; l'étude de la répartition du flux en direction, en chaque point du milieu, est un problème très difficile. » Et plus loin, à propos des propriétés sélectives des diffuseurs, il écrit : ⁽²⁾ « Un diffuseur est dit non sélectif ou neutre si, pour chaque couple de direction d'incidences et de diffusion, le facteur est indépendant de la longueur d'onde ; la lumière diffusée a alors la même teinte que la lumière incidente. On dit parfois que ce diffuseur est *gris*.

« Un diffuseur est *noir* si, δ est nul pour toutes les radiations et pour toutes les directions, le facteur ρ est alors également nul. Il n'existe pas de corps, ayant exactement les propriétés ainsi définies. Pour du papier noir, mat, ρ peut avoir, par exemple, la valeur 0,01. »

Nous avons fait une bibliographie aussi complète que possible de la question, sans trouver rien qui se rattache au problème qui nous intéresse.

Tout dernièrement, A. KARL a publié une note dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* ⁽³⁾. Comme elle est unique, nous la reproduisons textuellement ; A. KARL décrit une méthode d'examen des substances solides au moyen des spectres de réflexion. « A l'aide d'une lampe à filament survolté, on éclaire la substance placée dans une cellule refroidie, ou même dans un ballon à fond plat. Entre la subs-

(1) Ch. FABRY *Introduction générale à la photométrie*, 1 vol, 178 p., 50 fig., Paris, Edition de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, 1927, p. 103.

(2) *Lcc. cit.*, page 109.

(3) A. KARL. — Sur les spectres de réflexion. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1 (5^e série), p. 1453.

« tance vivement éclairée, et sous un certain angle, on inter-
« pose une lentille cylindrique qui donne sur la fente du spec-
« trographe une image rectiligne. Par cette méthode, il n'est
« possible d'obtenir des clichés détaillés qu'en prolongeant
« pendant plusieurs heures les temps de pose. L'auteur a pu
« réduire l'exposition à quelques minutes et obtenir des clichés
« nets et plus harmonieux en procédant à un affaiblissement
« suivi de renforcement successif, par la méthode FAVORSKI
« (*Mon. Phot. Russe*, août 1913). Ce mode opératoire permet
« d'observer des bandes dans toute l'étendue du spectre visible
« et ultra-violet sur des substances dont les dissolutions ne
« présentent pas de spectre d'absorption. » L'auteur annonce
la publication de son travail pour « un numéro prochain des
Annales de Chimie », mais cette publication n'avait pas été
faite avant la fin de la rédaction de notre travail. On remarque
d'ailleurs que ce travail ne peut être que qualitatif, étant
donné le mode opératoire indiqué.

Nous avons tout d'abord cherché une technique opératoire permettant de faire des mesures quantitatives précises. Puis, travaillant avec un support assez mince (du papier filtre) nous avons comparé les modifications spectrales introduites par réflexion avec les modifications introduites par transparence.

Les résultats ainsi obtenus étant tout différents de ce que nous attendions, nous avons étudié systématiquement la correspondance qui existait entre les deux méthodes.

Une fois bien établie cette partie théorique, nous avons pu revenir sommairement à quelques applications.

Le présent travail est divisé en quatre chapitres :

- I) Notions fondamentales, principe de la mesure ;
 - II) Etude de l'absorption des papiers colorés ;
 - III) Etude de l'absorption par diffusion ;
 - IV) Applications.
-

Notions Fondamentales

Principe de la mesure

ABSORPTION

Faisons tomber un rayon lumineux monochromatique sur un corps quelconque. Le trajet et l'intensité du rayon seront modifiés de manière différente, suivant les propriétés du corps :

Dans le cas le plus général, il se produit quatre phénomènes : une partie de la lumière traverse le corps, suivant les lois de la réfraction ; une autre partie est réfléchie à la surface, enfin la troisième et la quatrième parties sont diffusées à la surface ou à l'intérieur du corps. Parmi ces quatre phénomènes, deux : réflexion et diffusion, à la surface, ne dépendent que de l'indice de réfraction du corps et des propriétés de la surface. Les deux autres, passage de la lumière à travers le corps et diffusion interne, sont caractéristiques de la substance qui compose le corps : en fait, ces phénomènes sont accompagnés d'une perte de lumière appelée absorption, variable avec la substance et la lumière choisies.

Comment mesure-t-on l'absorption ?

Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux monochromatique, l'intensité de ce même faisceau après le passage à travers le

corps. Le rapport $\frac{I}{I_0}$ mesure l'absorption. Au lieu de cette

quantité on emploie généralement son logarithme,

$\log. \frac{I_0}{I} = d$, qu'on appelle la densité optique de la substance dans les conditions d'expérience.

Cette densité étant variable avec la longueur d'onde, on peut représenter ses variations par une courbe. Cette dernière rend compte des propriétés sélectives du corps vis-à-vis de la

lumière et s'appelle la courbe d'absorption caractéristique pour le corps en question.

En réalité, ce n'est pas la courbe, mais la fonction elle-même qui est une propriété caractéristique de la substance. Pourtant, l'usage veut que l'on utilise exclusivement la fonction graphique, c'est ainsi que, chaque fois qu'on parle de l'absorption sélective des corps, on se réfère à la courbe où les densités sont portées en ordonnées et les longueurs d'onde en abscisses.

PRINCIPE DES MESURES D'ABSORPTION

Dans la mesure de l'absorption, deux quantités physiques de même nature sont à déterminer : I_0 et I . On peut faire cette détermination soit l'une après l'autre, en mesurant d'abord I_0 puis I , soit simultanément en évaluant directement le

rapport $\frac{I_0}{I}$. La seconde méthode est préférable ; on atteint

ainsi directement la quantité intéressante, et l'on évite l'erreur due au changement éventuel de l'éclat de la source dans l'intervalle des deux opérations. Quant à la mesure de l'intensité lumineuse, on peut procéder également de différentes manières : dans la méthode générale, applicable pour toutes les longueurs d'onde, on transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique, thermique ou chimique. C'est ainsi que, dans certains appareils, on fait tomber le faisceau lumineux, avant et après le passage à travers le corps, sur une cellule photoélectrique ou une pile thermoélectrique. Les déviations du galvanomètre mesurent, en valeur relative, les intensités des deux faisceaux. La transformation en énergie chimique est utilisée dans les mesures à l'aide de la plaque photographique. Le noircissement de la plaque, produit par l'action pendant un temps connu des faisceaux d'intensité I_0 et I , est proportionnel aux intensités correspondantes. Malheureusement, la relation entre l'intensité lumineuse et le noircissement de la plaque n'est pas simple, et l'on est obligé de recourir à une méthode de zéro qui consiste à chercher le moment où les deux faisceaux I_0 et I acquièrent la même intensité. Cela est réalisé

en introduisant sur le trajet d'un des rayons un système affaiblisseur ⁽¹⁾ qui absorbe une partie connue de son intensité primitive. La méthode de zéro est souvent utilisée dans les mesures à l'aide des cellules photoélectriques. Les deux déviations du galvanomètre sont alors ramenées à une valeur fixe. Si l'on mesure les deux intensités simultanément, avec deux cellules par exemple (cellules montées en opposition), on ramène la déviation du galvanomètre au zéro en affaiblissant un des faisceaux par un dispositif quelconque.

Si l'on se contente d'examiner l'absorption des corps dans la région visible du spectre, on peut recourir à la méthode visuelle. Notre œil n'étant pas un instrument de mesure on ne peut apprécier d'une manière exacte que l'égalité de deux intensités observées simultanément, on est donc obligé d'utiliser la méthode de zéro, qui suppose l'observation simultanée de deux plages placées côte à côte et éclairées par des faisceaux d'intensité égale. C'est un appareil basé sur ce principe que nous avons utilisé pour nos recherches.

DIFFUSION

Nous avons indiqué plus haut que lorsqu'un rayon lumineux tombe sur un corps quelconque, il se produit un phénomène complexe. Examinons avec plus de détails les aspects variés de ce phénomène en fonction des propriétés des corps placés sur le trajet du rayon lumineux.

Le corps est parfaitement transparent et la surface du corps lisse. Le rayon passe à travers le corps suivant les lois de la réfraction. Si le corps est teinté, il se produit en même temps une perte d'intensité variable avec la longueur d'onde, c'est l'absorption sélective. Une partie de la lumière se réfléchit à la surface, il en résulte une perte de lumière indépendante de la longueur d'onde mais variable avec l'angle d'incidence. Si la surface du corps n'est pas lisse, il se produit un

(1) Le système affaiblisseur est généralement un jeu de deux nicols; on emploie également les secteurs tournants, les coins gris neutres, etc.

troisième phénomène, celui de la diffusion à la surface. Cette diffusion n'est pas accompagnée du changement spectral de la lumière diffusée. Dans ce cas, l'étude de l'absorption sélective ne peut être faite que par le procédé classique de la mesure de l'absorption par transparence.

Le corps est translucide. A tous les phénomènes que nous avons examinés jusqu'ici il faut ajouter un phénomène nouveau, celui de la diffusion à l'intérieur du corps. Si le corps est coloré, la lumière diffusée du côté des rayons incidents subit une absorption sélective par sa pénétration à travers le corps.

Nous avons pensé que l'étude de la lumière ainsi diffusée pourrait servir à mesurer l'absorption. C'est justement le but que nous nous sommes proposé : retrouver la courbe d'absorption des corps translucides par analyse de la lumière diffusée (c'est-à-dire inaccessible aux mesures par transparence).

PRINCIPE DES MESURES DE DIFFUSION

Le papier qui est le support ayant servi pour la majeure partie de notre travail expérimental, se range dans la catégorie des corps translucides. Si on l'éclaire, une partie de la lumière pénètre à l'intérieur et diffuse dans tous les sens, et en particulier dans le sens de la lumière incidente. Si le papier est coloré, cette diffusion sera accompagnée d'une absorption. Soit alors I_0 l'intensité du rayon incident et I_b l'intensité du rayon diffusé à l'intérieur d'un papier blanc, le rapport $\frac{I_b}{I_0}$ mesure le pouvoir diffusant de ce papier. Si on colore le papier l'absorption augmente et l'on a un autre rapport $\frac{I_c}{I_0}$ différent du précédent.

En éliminant I_0 on obtient l'expression $\frac{I_c}{I_b}$ qui est proportionnelle au coefficient d'absorption. Pratiquement, on

mesurera la diffusion du papier blanc (I_b) et la diffusion du papier coloré (I_c), examinés dans les mêmes conditions. Le logarithme du rapport des deux intensités donnera une certaine valeur que nous avons au début confondue avec le coefficient d'absorption.

Nous verrons par la suite que la relation entre le rapport $\frac{I_b}{I_c}$ et le coefficient d'absorption n'est pas la même que dans les mesures par transparence.

Etude de l'absorption des papiers colorés

APPAREILLAGE EMPLOYÉ

Pour nos mesures d'absorption, nous avons employé le spectrographe de Jobin et Yvon modifié, actuellement en fonctionnement au service de l'Identité Judiciaire. Il est basé sur l'observation visuelle simultanée de deux plages éclairées, l'une par le rayon I_0 l'autre par le rayon I.

Voici le schéma de l'appareil :

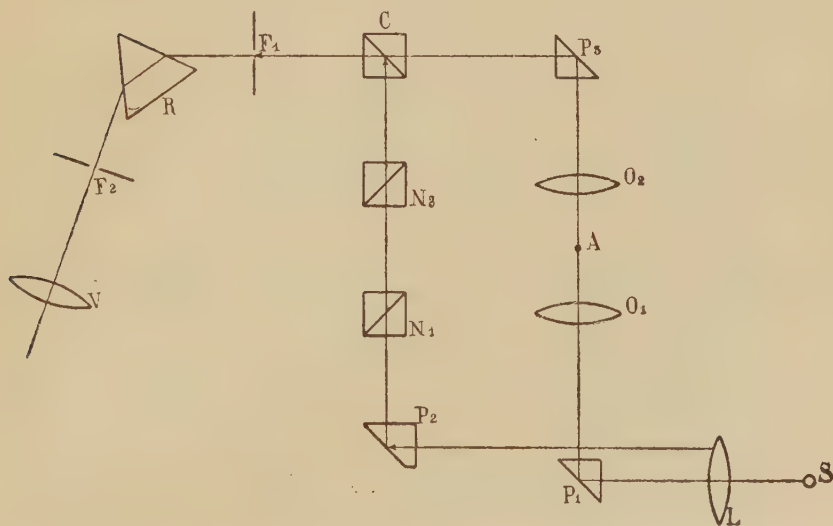


FIG. 1. — Schéma du Spectrophotomètre utilisé par nos recherches.

Le flux lumineux issu d'une source de lumière ⁽¹⁾ est rendu parallèle par le passage à travers une lentille L. Une partie de la lumière parallèle est réfléchi sur le prisme à réflexion totale P₁, c'est le faisceau I; l'autre partie est reprise par le prisme à réflexion totale P₂, c'est le faisceau II.

Le faisceau I est recueilli par l'objectif O₁ qui le rend convergent au point A où on place la substance à examiner. Après passage à travers la substance, le faisceau divergent est repris par le second objectif O₂. La lumière, rendue à nouveau parallèle, est réfléchi par un troisième prisme à réflexion totale P₃; elle traverse le cube de Lummer C, et tombe sur la fente du spectrographe F₁.

Le second faisceau réfléchi sur le prisme P₂ traverse le système affaiblisseur de deux nicols (N₁ tournant et N₂ fixe), et tombe sur la bande argentée du cube de Lummer. A partir de ce moment, les deux faisceaux cheminent ensemble vers la fente du spectrographe F₁.

Le viseur double (V) disposé en arrière de la seconde fente F₂ (fente d'analyse) permet de viser (dans ces deux positions différentes) soit le corps placé en A, soit le faisceau II à l'intérieur du cube de Lummer.

Dans le cube de Lummer, on voit deux plages côte à côte : la plage est éclairée par le faisceau I (ce sont les rayons qui ont traversés le cube de Lummer) et la plage II par le faisceau II (ce sont les rayons réfléchis sur la bande argentée à 45°).

Le nicol N₁ est solidaire du cercle gradué qui permet d'évaluer l'affaiblissement du faisceau par la formule :

$$I = I_0 \cos^2 \theta, \text{ d'où l'on déduit } d = \log \frac{I_0}{I} \log \cos^2 \theta$$

Une table donne directement la densité d en fonction de θ sur le cercle gradué.

En faisant tourner le prisme du spectrographe R on fait tomber sur la fente d'analyse F₂ une portion du spectre déli-

(1) Suivant les besoins, c'est une lampe à ruban de tungstène ou une lampe à vapeur de mercure.

mitée par les deux fentes F_1 et F_2 ⁽¹⁾. La longueur d'onde moyenne de cette portion du spectre est portée en abscisses, la densité correspondante est portée en ordonnées.

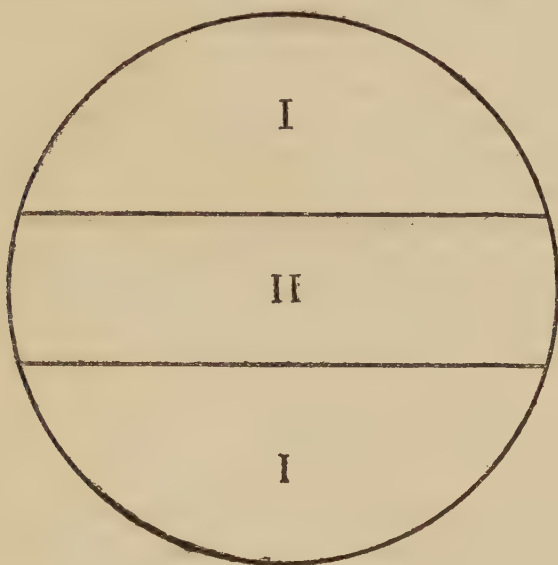


FIG. 2.

Le dispositif microscopique $O_1 O_2$ est une modification apportée par le service de l'Identité Judiciaire; il permet l'étude de l'absorption sur des préparations microscopiques. Mais, même pour les préparations macroscopiques, ce dispositif est indispensable lorsqu'elles présentent une diffusion importante. La lumière diffuse n'étant en effet plus parallèle, on ne peut plus mettre au point à la fois sur les faisceaux I et II et la précision des lectures devient faible et cela d'autant plus que la quantité de lumière recueillie devient extrêmement faible. L'emploi des deux objectifs microscopiques évite ces difficultés. Il convient de décrire ce dispositif avec quelques détails.

Les deux objectifs sont montés séparément sur deux revolvers fixés à des tourelles se déplaçant dans le sens du

(1) Les deux fentes F_1 et F_2 doivent avoir la même ouverture.

rayon lumineux. Les déplacements qu'on peut effectuer grâce au revolver sont perpendiculaires l'un à l'autre, de sorte qu'on peut centrer parfaitement les deux objectifs sur un point donné de la préparation. Le réglage est alors le suivant. En visant le corps (un papier par exemple) en A (fig. 1), on l'éclaire par l'objectif O_1 volontairement loin du réglage. A l'aide de l'objectif O_2 on met au point sur les fibres du papier, on déplace alors progressivement O_1 de manière à obtenir une tache lumineuse de plus en plus petite. On suit l'opération par le viseur. Généralement on observe alors que la tache se déplace et sort du champ. On l'y ramène en agissant sur les tourelles des objectifs O_1 O_2 puis on continue progressivement jusqu'à ce que la tache lumineuse ait une dimension aussi réduite que possible. A ce moment, ses bords sont le plus souvent nets.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Nous avons commencé tout d'abord par le tracé des courbes d'absorption des colorants en solution. Nous avons vérifié que les courbes ainsi tracées, étaient identiques à celles trouvées par d'autres expérimentateurs, et en particulier par ceux qui ont l'habitude de ces mesures au service de l'Identité Judiciaire.

Quand nous avons remplacé la solution par le papier, une première difficulté a surgi. Nous avons montré plus haut que la lumière diffusée à l'intérieur du papier l'est également dans tous les sens et, en particulier, dans le sens du rayon qui traverse la feuille. Il émerge donc du côté opposé au rayon incident une lumière composée de deux termes : celui dû au passage direct à travers les fibres et l'autre dû à la diffusion interne.

Il est facile de se rendre compte que le premier terme est négligeable. En fait, le papier est un corps translucide, quand on regarde à travers une feuille de papier on ne voit pas les contours des objets, on n'observe qu'une faible lueur, qui est due à la diffusion interne.

On peut encore définir l'absorption dans ce cas comme

le rapport $\frac{I}{I_0}$ de la quantité de lumière transmise à la quantité de lumière incidente, la densité optique du papier traité étant la somme de l'absorption propre au papier et de celle propre au colorant. Si l'on mesure même cette dernière, il faut éliminer autant que possible l'effet propre au papier qui se superpose au premier d'une manière fort gênante.

Pour cela, dans une première mesure, on détermine la densité d_p due au papier. Dans une seconde, on mesure la somme des deux termes.

$$d = d_e + d_p$$

Où d_e est l'absorption due au colorant.

La quantité qui nous intéresse résulte de la soustraction des chiffres donnés par les deux mesures :

$$d - d_p = d_e$$

La densité due au colorant, d_e sera connue avec d'autant plus de précision que la différence $d - d_p$ sera plus grande. Or pour arriver à ce résultat, il faut augmenter d_e par une teinture très profonde du papier, ce qui conduirait à des densités à mesurer trop élevées, difficulté très sérieuse avec l'appareil dont nous disposons.

Il y a donc avantage à diminuer le terme d_p . Cet avantage est d'autant plus précieux que l'expérience a montré que ce terme n'est pas constant d'une expérience à l'autre. Cela tient à ce que le papier n'est pas rigoureusement homogène et à ce qu'il est impossible de le remettre avant et après la coloration exactement à la même place.

Pour rendre le terme d_p aussi faible que possible nous avons utilisé une méthode qui consiste à plonger le papier dans l'alcool benzilique. Ce corps a été choisi parce qu'il répond le mieux aux deux conditions imposées :

Il mouille parfaitement le papier sans dissoudre le colorant fixé aux fibres.

Il a un indice voisin de l'indice moyen des fibres du papier (1,54).

Dans une première opération, on mesure l'absorption du papier plongé dans la cuve remplie d'alcool benzilique, dans

une seconde, on fait dans les mêmes conditions la mesure d'absorption du papier coloré.

EXPÉRIENCES

Le papier qui nous a servi pour l'étude de l'absorption est du papier filtre Durieux (n° 111, 55 ^m/m).

On prépare une solution à concentration connue. On fait tomber une goutte de la solution sur le filtre et on laisse sécher à l'air libre. Quand la tache est sèche, on découpe une languette dont une des moitiés est colorée et l'autre intacte. Si on la plongeait directement dans l'alcool benzilique, on aurait des résultats irréguliers dus à la présence des fines bulles d'air retenues à la surface du papier. Pour chasser les bulles, il faut faire bouillir le liquide. Mais l'alcool benzilique bout à 206° et, à cette température, dissout le colorant. On fait donc bouillir dans de l'éther de pétrole puis on décante l'éther et on le remplace par de l'alcool benzilique. celui-ci restant souillé d'un peu d'éther, nous décantons une deuxième fois et nous remettons de l'alcool benzilique qui, cette fois, peut être pratiquement considéré comme pur. Finalement, nous plongeons la languette dans une cuve à face parallèle contenant de l'alcool benzilique pur.

L'appareil étant réglé, nous mesurons d'abord l'absorption due à la partie blanche de la languette. Ensuite nous déplaçons cette dernière et nous mesurons l'absorption de la partie colorée.

La différence des deux mesures donne la densité du papier coloré pour la longueur d'onde lue sur le tambour du spectrographe.

Pour construire la courbe, nous avons ouvert les deux fentes à :

40 ^e/100° de mm de 4500 à 5500 Å
 20 ^e/100° de mm de 5500 à 6500 Å
 10 ^e/100° de mm de 6500 à 7000 Å

Les mesures ont été faites de 100 en 100 Å, et de 50 en 50 Å pour les régions correspondant aux maxima des courbes.

Nous avons étudié toute une série de taches obtenues dans des conditions variées. A titre d'exemple, nous reproduisons quelques-unes d'entre elles sur la planche figure 3.

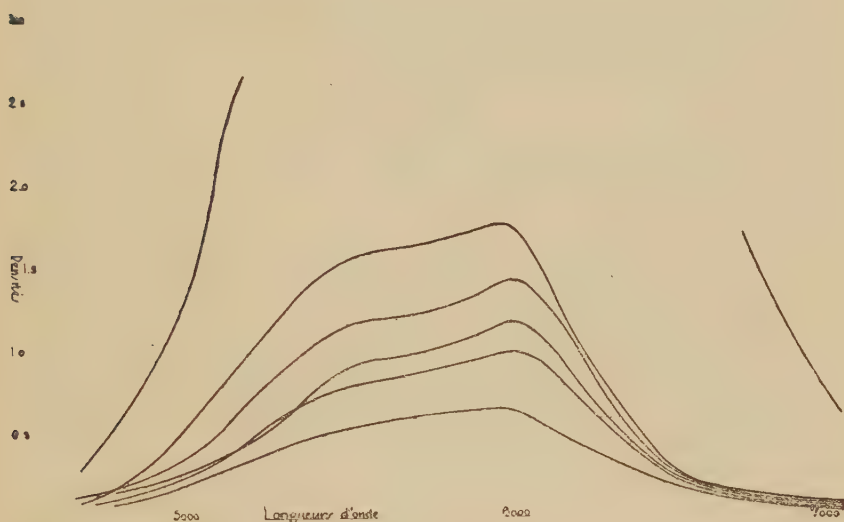


FIG 3. — Courbes d'absorption de violet de méthyle sur du papier filtre Durieux n° 111, 55m/m, à diverses concentrations.

III

Etude de l'absorption par diffusion

APPAREILLAGE EMPLOYÉ

Pour l'étude de l'absorption par diffusion, nous avons utilisé le même appareil de Jobin et Yvon, en y apportant certaines modifications que voici :

Le système de deux objectifs (voir schéma 1, page 19), est remplacé par un seul objectif monté sur tourelle et revolver et disposé à 1 cm de distance environ du papier qu'on place en A.

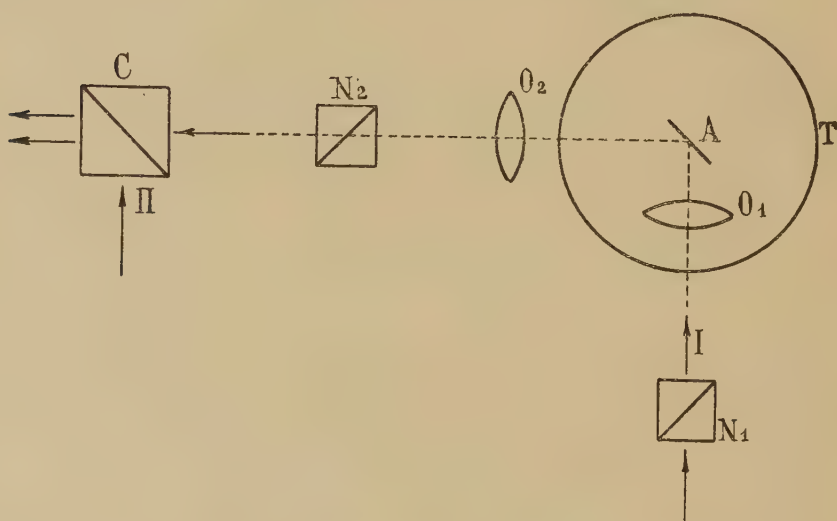


FIG. 4. — Schéma du dispositif pour les mesures par réflexion

Le papier est engagé dans une agrafe en laiton maintenue d'une manière stable dans une position fixe perpendiculaire

au plan du socle en bois tournant T. Grâce à ce socle pourvu d'une graduation angulaire, on peut changer d'une manière connue l'angle d'incidence et de réflexion. La lumière rendue convergente par l'objectif O_1 sur le papier est reprise après la diffusion par un second objectif O_2 qui la renvoie sur le cube de Lummer C. En dehors de cette modification les marches des rayons 1 et 2 sont les mêmes que dans le schéma de la figure 1.

Dans certaines de nos expériences, nous avons introduit deux nicols N_1 et N_2 supplémentaires. Nous expliquerons leur rôle plus loin.

1° Série d'expériences

Pour celles-ci, nous avons utilisé, au début, deux sortes de papier : filtre Durieux comme type de papier sans encollage et le papier ordinaire pour correspondance comme type de papier encollé courant. Le colorant utilisé était le violet de méthyle, le même qui nous a servi pour l'étude d'absorption. Le procédé de teinture est le même que pour les expériences d'absorption par transparence.

Nous reproduisons ci-contre (fig. 5), l'une des courbes ainsi obtenues; nous y avons joint la courbe d'absorption par transparence. On voit que la courbe d'absorption par diffusion diffère notablement de celle obtenue par transparence, elle est extrêmement plate.

Nous avons attribué cette différence à l'existence de lumière réfléchie sur la surface du papier. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de mesurer la proportion de cette lumière pour voir si elle expliquait bien les différences observées.

2° Mesure de la lumière réfléchie

Rappelons tout d'abord que lorsqu'un faisceau de lumière polarisée subit la réflexion vitreuse, la fraction réfléchie varie avec l'orientation du plan de polarisation. La mesure a été

effectuée de la manière suivante : Sur le trajet du rayon I nous avons introduit un premier nicol N_1 (voir schéma de la fig. 4, p. 26). Ce nicol envoie sur le papier la lumière polarisée verticalement ou horizontalement, suivant sa position. Dans la réflexion, la lumière conserve un plan de vibration mais ce plan tourne autour d'un axe fixe, vertical, contenu dans le plan du papier et passant par le point éclairé. Si on place alors

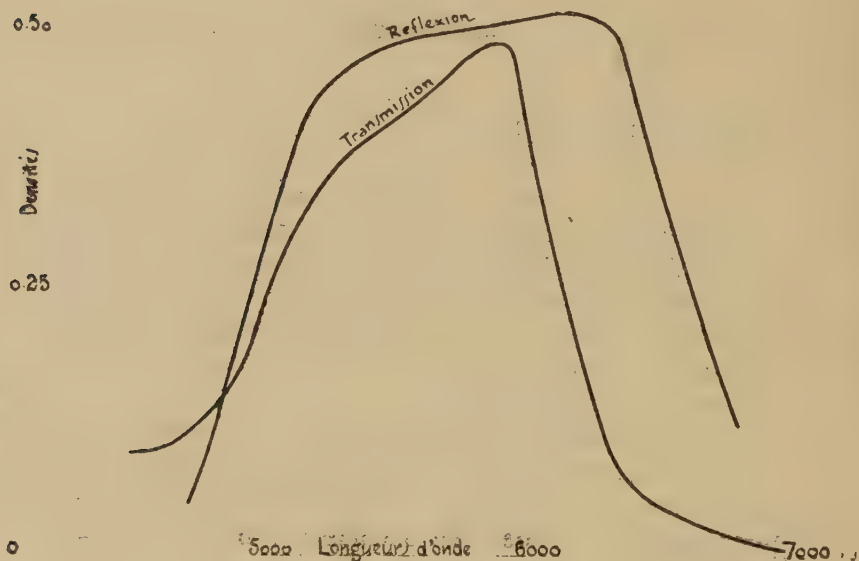


FIG. 5. — Comparaison de la lumière transmise à travers un papier teinté de violet de méthyle et réfléchi sur le même papier

sur le trajet du rayon réfléchi un second nicol N_2 dont le plan de polarisation est perpendiculaire au précédent, on éteint la lumière réfléchie. Quant à la lumière diffuse, qui est complètement polarisée, elle passe à travers le second nicol.

Quelles sont alors les proportions de lumière réfléchie et de lumière diffusée suivant les positions différentes des deux nicols ? Soit D la proportion de lumière diffusée dans tous les sens par le papier. Disposons sur le trajet du rayon

lumineux incident un nicol N_1 . Ce nicol laisse passer la moitié de l'intensité incidente, polarisée dans un certain plan. Nous avons choisi deux positions particulières du premier nicol.

Position 1 : le plan de polarisation du nicol étant vertical.

Position 2°: le plan de polarisation du nicol étant horizontal.

La diffusion est indépendante de la position du nicol, tandis que la réflexion en dépend. Soit alors R la proportion de lumière réfléchie sur le papier pour la position 1 et S la proportion de la lumière réfléchie dans la position 2.

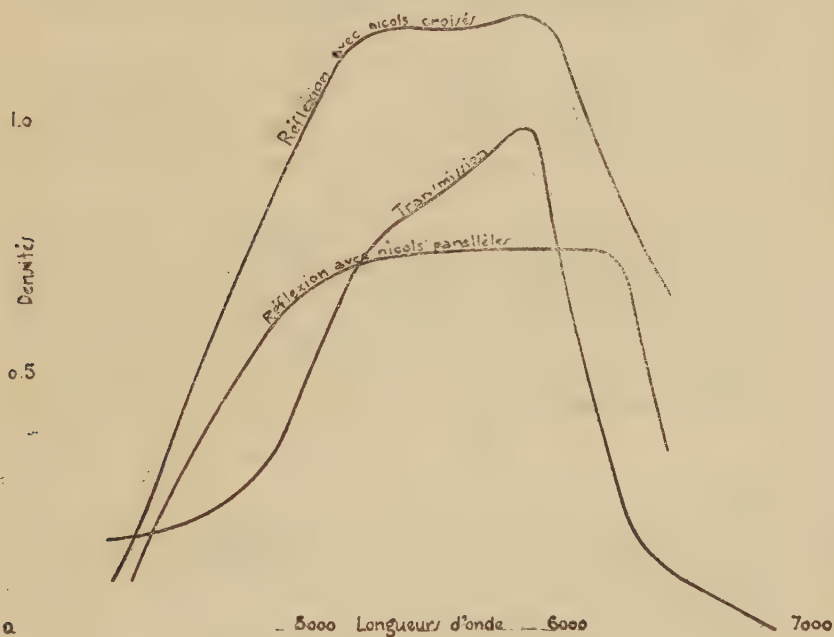


Fig. 6. — Comparaison de la lumière transmise à travers un papier teint au violet de méthyle et réfléchi sur le même papier. Ces dernières mesures ont été effectuées entre nicols croisés ou parallèles

Le nicol N_1 étant dans la position 1 la lumière réfléchie et diffusée sur le papier sera $I_0 (D/2 + R)$. Quand la lumière polarisée tombe sur le papier, le plan de polarisation tourne avec le rayon réfléchi pour occuper une position symétrique.

Disposons maintenant un second nicol sur le trajet du rayon réfléchi, suivant la position de ce nicol, on peut soit éteindre la lumière réfléchie, soit la laisser passer. Il n'en est pas de même pour la lumière diffusée, la diffusion étant équivalente à une réflexion multiple s'opérant dans tous les sens, les faisceaux émergents sont composés de vibrations dont le plan de polarisation occupe toutes les positions possibles. Une telle lumière est identique à la lumière naturelle non polarisée. Le passage à travers le second nicol, quelle que soit sa position, affectera l'intensité toujours de la même façon. Cette intensité est réduite de moitié par le passage à travers ce second nicol.

Disposons donc le second nicol d'abord dans la position 1' — parallèle à la précédente — la lumière diffusée sera de nouveau réduite de moitié et la lumière réfléchie passera intégralement, son intensité sera donc à la sortie du second nicol

$$I_0 (D/4 + R)$$

Si on place le second nicol dans la position 2' (perpendiculairement au précédent), la lumière réfléchie sera intégralement arrêtée et on ne recevra que le quart de la lumière diffusée $D/4$.

Les deux mesures de densité nous donneront par conséquent, respectivement :

$$\log \frac{I_0}{(I_0 (D/4 + R))} = d_1 \quad \text{et} \quad \log \frac{I_0}{I_0 D/4} = d_2$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \log D/4 - \log \frac{1}{D/4 + R} &= \log \frac{D/4 + D}{D/4} = d_2 - d_1 = \\ &= \log A \quad (1) \end{aligned}$$

$$\text{donc} \quad \frac{D/4 + R}{D/4} = A \quad \text{et} \quad \frac{R}{D/4} = A - 1$$

Un calcul identique donne la proportion de lumière réfléchie S (le premier nicol étant en position 2 horizontale)

$$\frac{S}{D/4} = A' - 1 \quad (2)$$

Ce mode de calcul n'est applicable que quand R ou S sont suffisamment grands. En réalité, dans l'expression (1) tant que R est faible, la différence $d_2 - d_1$ l'est également et une erreur très faible sur d_2 ou d_1 amènerait des valeurs fort différentes de R. On peut éviter cet inconvénient en diminuant sensiblement la proportion de lumière diffuse, ce qui revient à diminuer la valeur de D. Dans l'expression (2) on y parvient en teignant le papier; la lumière diffusée sera absorbée en grande partie par les fibres colorées et la réflexion ne sera pas changée (1). L'expression (1) se transforme en

$$\log \frac{D'/4 + R}{D/4} = d'_2 - d' = \log A''$$

On en tire :

$$\frac{R}{D/4} = A'' - 1$$

qui donne R avec beaucoup plus de précision. Pour connaître maintenant la proportion de lumière réfléchie, il faut calculer D'. Pour cela, il suffit de mesurer successivement les densités du papier blanc et du papier coloré en nicols croisés. On en tire le rapport $D/D' = B$; d'où finalement

$$R = (A'' - 1) \frac{D}{4B}$$

Quelles sont les causes d'erreur inhérentes à ce calcul ? Si on emploie des nicols ordinaires, on a un décalage du faisceau lorsque l'on passe de la position 1' à la position 2' : Nous avons supprimé cette cause d'erreur en remplaçant les nicols par des prismes de glazebroock. On peut également reprocher au montage le fait qu'on utilise un faisceau convergent, tandis que le raisonnement qui nous a conduit à la mesure de R et S ne s'applique que pour la lumière parallèle.

Il est facile pourtant de se rendre compte que R et S représentent la proportion de lumière totale qui est réflé-

(1) Nous avons vu plus haut que la réflexion est un phénomène superficiel et comme tel indépendant de l'absorption.

chie à la surface dans les conditions opératoires. Tant que l'on observe ces conditions, c'est bien R et S qui déterminent la quantité de lumière parasite.

Enfin la troisième cause d'erreur résulte du fait que dans les deux positions 1' et 2' du second nicol, les pertes dans le prisme du spectrographe ne sont pas les mêmes.

Comme c'est la position du second nicol qui est responsable de cette différence, il suffit de laisser ce dernier nicol en place pour les deux mesures consécutives.

On associera donc pour les calculs la position 2-1' avec la position 1-1' et la position 1-2' avec la position 2-2'.

Voici à titre d'exemple le détail des calculs pour une orientation du papier de 42°,30'

Papier blanc				Papier teint			
Position des nicols		2-1'	1-2'	2-1'	1-1'	1-22'	2-22'
Angles des nicols affaiblissant le rayon de comparaison	}	11°,80	14°,05	5°,49	11°,40	7°,30	9°,v0
		13°,07	14°,10	5°,30	12°,30	7°,10	9°,25
		11°,30	14°,30	5°,35	12°,50	7°,00	9°,10
		13°,00	14°,30	5°,25	12°,50	7°,00	9°,05
		12°,40	14°,30	5°,30	12°,25	7°,00	9°,25
		13°,01	14°,31	5°,45	12°,20	7°,00	9°,00
		12°,57	14°,33	5°,47	12°,25	7°,00	9°,00
Moyenne ..		12°,29	14°,22	5°,36	12°,28	7°,13	9°,09
Densité —		1,33	1,21	2,02	1,33	1,81	1,60

Calcul de R.

On a :

$$\frac{D/4 + R}{D/4} = d'_2 - d'_1 = 2,2 - 1,33 = 0,69$$

$$\frac{D/4 + R}{D/4} = 4,9$$

D'où $\frac{R}{D/4} = 3,9$

D'autre part :

$$\log \frac{D}{D} = 2,02 - 1,33 = 0,69$$

Or, si on prend l'autre position des nicols croisés

$$\log \frac{D}{D'} = 1,81 - 1,21 = 0,60$$

Soit en moyenne :

$$\log \frac{D}{D'} = 0,645$$

Soit :

$$\frac{D}{D'} = 4,4$$

Finalement ;

$$\begin{aligned} \frac{R}{D/4} &= \frac{3,9}{4,4} \\ \text{Et } R &= 22,1 D. \end{aligned}$$

Calcul de S

$$\log \frac{D'/4 + S}{D'/4} = d'_2 - 2_4 = 1,81 - 1,60 = 0,21$$

$$\frac{D'/4 + S}{D'/4} = 1,60$$

$$\frac{S}{D'/4} = 0,60$$

D'autre part on a déjà calculé :

$$\frac{D}{D'} = 4,4$$

Et par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{S}{D} &= \frac{0,60}{4 \times 4,4} \\ S &= 3,4 D \end{aligned}$$

Les valeurs trouvées pour R et S ne sont pas très élevées et dans certains cas on peut se contenter de travailler sans nicols en apportant la correction nécessaire. Cela peut être très utile pour le cas où les mesures deviennent difficiles à cause de manque de lumière.

Pour faciliter le travail dans de telles conditions, nous avons mesuré tout une série de valeurs de R et S en fonction de l'angle d'incidence.

Valeur de R et de S en fonction de l'angle.

Angle d'incidence	25°	30°	35°	40°	42°,50	45°
R, lumière polarisée réfléchie (verticale) ...	2,9%	8,7%	15,1%	15,3%	18%	16%
S, lumière polarisée réfléchie (horizontale)...	0,8%	1,25%	1,40%	1,50%	2,1%	2,9%

Dans ce qui suit, nous avons toujours travaillé avec les nicols croisés. Il n'y avait lieu, par conséquent, d'introduire aucune correction.

Deuxième série d'expériences

C'est dans ces conditions que nous avons essayé de refaire la courbe de violet de méthyle. La figure 6 donne les résultats obtenus dans ces conditions. Afin de bien montrer l'influence de la lumière parasite, nous avons tracé la courbe en nicols croisés et avec les nicols parallèles dans la position 1-1' la plus défavorable. La quantité de lumière réfléchie est dans ce cas près de quatre fois ce qu'elle est sans nicols (fig. 6).

On voit que la courbe se rapproche davantage de la courbe d'absorption, mais est encore loin d'être parfaite. La lumière parasite étant soigneusement éliminée, nous n'avons pu expliquer cette discordance.

La théorie complète du phénomène de diffusion étudiée par Amy ⁽¹⁾ a montré en effet que « Si l'on a un corps diffusant d'épaisseur suffisante, l'intensité de la lumière diffusée I, dans le sens de la lumière incidente I₀, est donnée par l'expression :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K \alpha$$

K, étant une constante pour un corps donné, (proportionnelle au coefficient de diffusion) et α étant le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde considérée.

Cette théorie n'ayant subi aucune confrontation, avec l'expérience, nous avons cherché à la vérifier avant d'essayer

(1) Travail inédit.

de l'appliquer pour le tracé des courbes d'absorption mesurées par diffusion.

Vérification de la loi de diffusion

Pour vérifier la loi que nous venons d'énoncer, nous avons fait varier la concentration de la matière sur le papier. Si la loi s'applique, la variation du coefficient d'absorption en fonction de $1/l$ doit être linéaire.

Violet de méthyle

Le support que nous avons choisi pour cette étude est un carton blanc, lisse, suffisamment épais ⁽¹⁾.

Nous avons découpé dans ce carton une série de languettes de même dimension, nous les avons teintées en les plongeant dans des solutions à concentration variable de violet de méthyle.

Pour faciliter l'imprégnation du carton par la solution colorante, nous avons dissout le colorant (0,50 dans 100 cc) dans des mélanges eau + alcool, en faisant varier le titre d'alcool d'une expérience à l'autre. Voici à titre d'exemple la composition de nos solutions :

Solution de violet de méthyle	
à 1 p. 100 dans l'alcool à 80°	Alcool à 80°
0,50	4,50
1	4
1,50	3,50
2	3
2,50	2,50
3	2
3,50	1,50
4	1
4,50	0,50
5	0,00

Les mélanges étant préparés, nous les avons versés dans des tubes à hémolyse de 60 ^m/_m de hauteur et 8 ^m/_m de dia-

(1) La théorie conduit à cette loi en supposant que le milieu diffusant est suffisamment épais.

mètre. Nous y avons plongé les languettes de carton pendant deux minutes, ces languettes sont desséchées ensuite à l'air libre en position verticale. Le liquide s'écoule le long du papier, il en résulte une coloration de plus en plus intense en allant de haut en bas. Pour arriver à des résultats homogènes il a fallu procéder à plusieurs lectures à un niveau déterminé de la languette, deux lectures au verso, deux lectures au recto. Toutes les lectures ont été faites avec la longueur d'onde moyenne de $5600 \text{ \AA}$ et sous l'incidence de 45° en nicols croisés.

Nous reproduisons ci-contre la variation de $1/I$ en fonction de la concentration du colorant (fig. 7). La variation de $1/I$ étant linéaire, la loi se trouve confirmée expérimentalement pour le violet de méthyle. Il était nécessaire d'étendre cette étude à d'autres colorants.

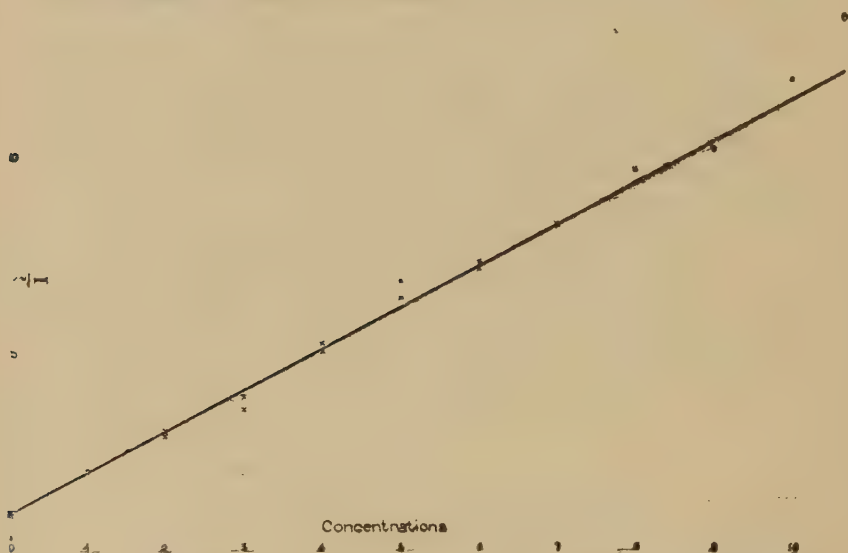


FIG. 7. — Variation de la lumière réfléchi sur papier teint au violet de méthyle en fonction de la quantité de colorant. Mesures effectuées entre nicols croisés.

Rhodamine S

La solution mère est une solution alcoolique de rhodamine à 1 p. 1000. Le jeu de concentration est le suivant :

Solution de Rhodamine

Alcool pur

10	0
9	1
8	2
7	3
6	4
5	5
4	6
3	7
2	8
1	9
0	10

Le mode opératoire est le même qu'avec le violet de méthyle. Il n'a pas été possible d'employer dans ce cas, comme source de lumière, une lampe à incandescence. Le maximum d'absorption étant ici plus étroit que dans le cas du violet de méthyle, il aurait été nécessaire de fermer beaucoup plus la fente du spectrographe. Mais alors le manque de lumière rendait les mesures imprécises. Nous avons remplacé la lampe à ruban de tungstène par la lampe à vapeur de mercure. Avec ce dispositif, il est possible d'élargir notablement la fente sans diminuer les propriétés monochromatiques de la lumière. Deux raies se prêtent parfaitement à cette opération ; la raie verte très intense située à $5640 \text{ \AA}$, et le doublet jaune (5760 et 5790) qu'on peut considérer comme une raie monochromatique de longueur d'onde moyenne égale à $5775 \text{ \AA}$. L'élargissement de la fente est tel que, dans les mesures avec la raie verte, le bord de la fente touche la première raie jaune et dans les mesures avec le doublet jaune le bord de la fente touche la raie verte ; Il en résulte un accroissement considérable de lumière et par conséquent une précision meilleure des lectures. La figure 8 donne les deux graphiques correspondants à ces deux radiations. La loi est donc applicable aussi pour la rhodamine S.

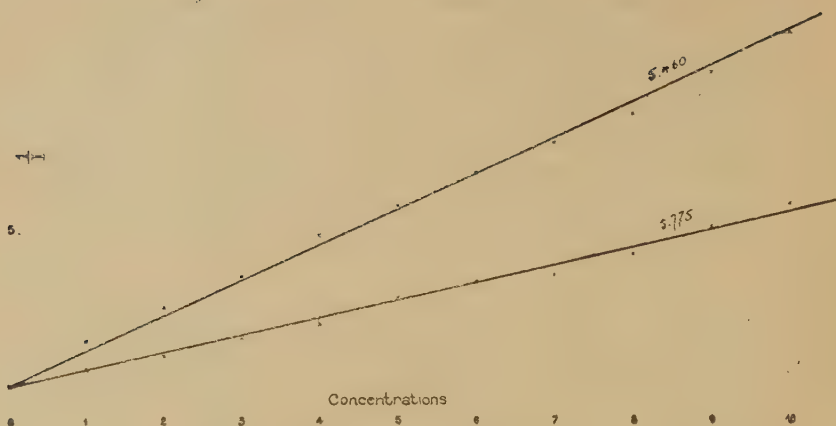


FIG. 8. — Variation de la lumière réfléchie sur papier teint à la Rhodamine S en fonction de la quantité de colorant. Mesures effectuées entre nicols croisés.

Bleu Helvetia

Nous avons tracé également dans les mêmes conditions la courbe du bleu Helvétia; la courbe est en tout analogue à celles obtenues avec les autres colorants.

Bleu de Méthylène

La solution mère est une solution de bleu de méthylène à 1 pour 100 dans un mélange d'eau et d'alcool. Le jeu de concentration est le même que dans l'expérience précédente. Le liquide de dilution est de l'eau alcoolisée :

Alcool 3 parties

Eau 1 partie

Les premiers résultats obtenus avec le bleu de méthylène étant irréguliers, nous avons été amené à perfectionner notre technique de teinture. Plusieurs méthodes ont été examinées :

Séchage rapide entre deux papiers buvards;

Essorage soigné entre deux rouleaux de verre, etc.

Avec ces perfectionnements de la technique de teinture, nous sommes arrivé à des résultats plus homogènes, mais les points ne s'alignent plus.

Voici d'ailleurs la courbe obtenue avec la radiation à $5460 \text{ \AA}$ (fig. 9).

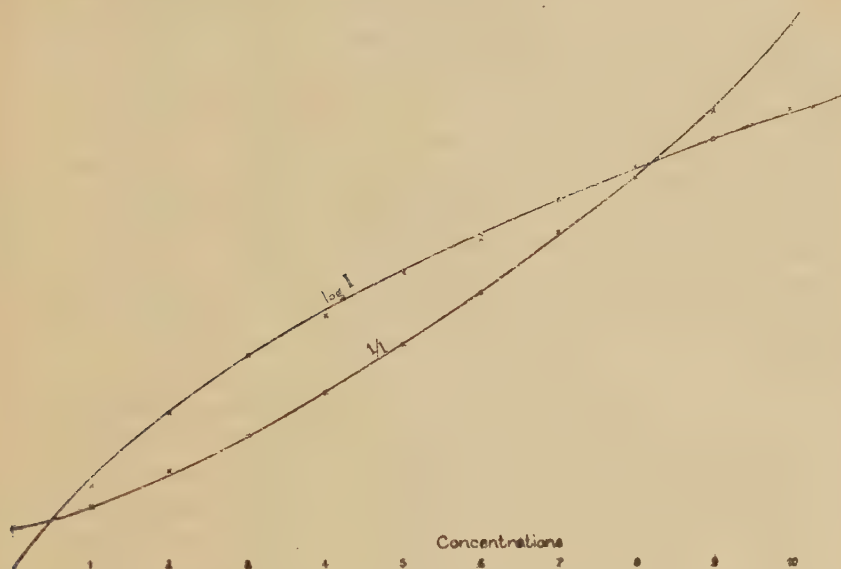


FIG. 9. — Variation de la lumière réfléchie sur papier teint en bleu de méthylène en fonction de la quantité de colorant. Mesures effectuées entre nicols croisés. On a porté en ordonnées l'inverse de la quantité de lumière réfléchie dans un cas, le logarithme de cette même quantité dans l'autre.

On pouvait penser que les résultats aberrants étaient dus à la non homogénéité de la teinture en profondeur dans le papier. Effectivement, la coupe du papier nous a montré que la teinture en profondeur se faisait irrégulièrement : les bords étaient plus profondément teints que la surface. Dans ces conditions, la loi de diffusion $1/I$ ne doit plus s'appliquer en toute rigueur. La teinture foncée à la surface devant intervenir d'une manière différente que dans les cas examinés jusqu'ici ; il doit en résulter une déformation de la ligne droite effectivement observée. Nous avons retracé la courbe avec le bleu de méthylène en portant en ordonnées, non plus les valeurs de $1/I$, mais les valeurs de $\log 1/I_0$. La forme de la courbe montre que la loi classique n'est pas également respectée.

Vert d'Emeraldol d'Alizarine G

Le bleu de méthylène étant un colorant peu diffusible, il aurait été intéressant de voir comment se comporte vis-à-vis de la lumière un colorant encore moins diffusible. Nous avons choisi pour cette expérience le vert d'Emeraldol d'Alizarine G. Ce colorant étant peu soluble dans l'eau et l'alcool, nous avons préparé une solution aqueuse saturée, qu'il a fallu clarifier par plusieurs filtrations. La teinture ne s'opère que superficiellement et d'une manière irrégulière. Nous avons été amené à verser quelques gouttes de la solution du colorant sur la languette de papier, puis à dessécher à l'étuve. Il n'était donc plus question d'une variation régulière de la concentration du colorant.

Il y a cependant un autre moyen pour se rendre compte de la loi de variation du coefficient d'absorption. Supposons qu'on examine un point donné de la surface du papier avec deux lumières monochromatiques, à chacune de ces observations correspond une certaine valeur du coefficient d'absorption. Si la loi qui relie le coefficient d'absorption à la densité mesurée est valable, le rapport de deux coefficients correspondant à deux longueurs d'onde différentes ne doit pas varier, quel que soit le point examiné. Nous avons fait un certain nombre de mesures de densité en différents points sombres et clairs du papier teint très irrégulièrement. Avec les valeurs en question, on a calculé les deux rapports suivants :

$$(1) \frac{\frac{I_0}{I_j} - 1}{\frac{I_0}{I_v} - 1} \quad \text{et} \quad \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_j} \right)}{\log \left(\frac{I_0}{I_v} \right)} \quad (2)$$

Si la loi $1/I$ s'applique, le premier rapport doit être constant quelle que soit la densité du papier examiné. Si la loi logarithmique s'applique, la constance doit s'observer dans la série correspondant au rapport. Le tableau suivant donne le résultat obtenu. Les densités mesurées avec $\lambda \ 5775 \text{ \AA}$ ont été classées par ordre décroissant.

Densités correspon- dant à $\lambda = 5785 \text{ \AA}$	Densités correspon- dant à $\lambda = 5460 \text{ \AA}$	Rapport (1)	Ecart en % par rapport à la valeur moyenne 0,31	Rapport (2)	Ecart en % par rapport à la valeur moyenne 1,31
1,71	1,27	0,46	+48	1,35	—10
1,21	0,77	0,49	+59	1,57	+5
1,09	0,71	0,44	+42	1,54	+3
1,02	0,67	0,51	0,31	1,52	+1
0,90	0,62	0,35	+13	1,45	—3
0,70	0,43	0,38	+22	1,63	+9
0,70	0,47	0,32	+32	1,49	—7
0,61	0,39	0,32	+32	1,56	+4
0,60	0,35	0,38	+22	1,71	+14
0,57	0,48	0,26	+16	1,42	—5
0,55	0,38	0,26	—16	1,45	—3
0,50	0,35	0,24	—16	1,43	—4
0,44	0,29	0,31	—22	1,63	—9
0,43	0,28	0,25		1,48	—1
0,43	0,32	0,19	—19	1,34	—2
0,43	0,30	0,23	—38	1,43	—5
0,38	0,26	0,23	—25	1,46	—6
0,38	0,27	0,21	—25	1,41	—3
0,37	0,23	0,28	—32	1,61	+7
Moyenne		0,31		1,51	

On voit que la loi $1/I$ est manifestement fausse et que la loi logarithmique rend compte des résultats observés, bien que la précision des mesures soit médiocre.

L'incurvation en sens contraire des deux courbes relatives au bleu de méthylène montre que le phénomène de diffusion, dans ce cas, est intermédiaire entre la diffusion classique à la surface, et la diffusion interne régie par la loi $1/I$.

Etude de la diffusion de la lumière par les pâtes colorées.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étendre la vérification de la théorie à d'autres substances que le papier teint. Nous avons choisi comme exemple d'application l'étude de la diffusion par les pâtes colorées. Pour cela, nous avons pris du carbonate de plomb auquel nous avons incorporé des quanti-

tés connues et croissantes de bleu de méthylène. Pour avoir un mélange intime des deux substances, on broie ensemble, avec quelques gouttes d'eau, la quantité correspondante de carbonate et de bleu de méthylène. Le mélange une fois desséché à l'étuve est réduit à nouveau à l'état de poudre pulvérulente. Pratiquement, nous avons préparé tout d'abord une dilution mère au $1/50^{\circ}$. Avec cette dilution mère, nous préparons les mélanges suivants :

Dilution mère, bleu de méthylène et
Carbonate de plomb au $1/50^{\circ}$ Carbonate de plomb

1,0	0,00
0,9	0,10
0,8	0,20
0,7	0,30
0,6	0,40
0,5	0,50
0,4	0,60
0,3	0,70
0,2	0,80
0,10	0,90
0,00	1,00

A partir de ce mélange, on prépare une pâte avec du vernis cellulosique blond. Cette pâte est répandue dans le creux, produit par emboutissage, dans une lame de laiton. La surface doit être bien aplanie à l'aide d'une spatule humectée par de l'acétone; le séchage est alors rapide et la surface présente des fissures. L'expérience nous a montré que leur présence ne diminue point la précision des lectures.

Voici la courbe qui représente la variation de $1/I$ en fonction de la concentration (fig. 10).

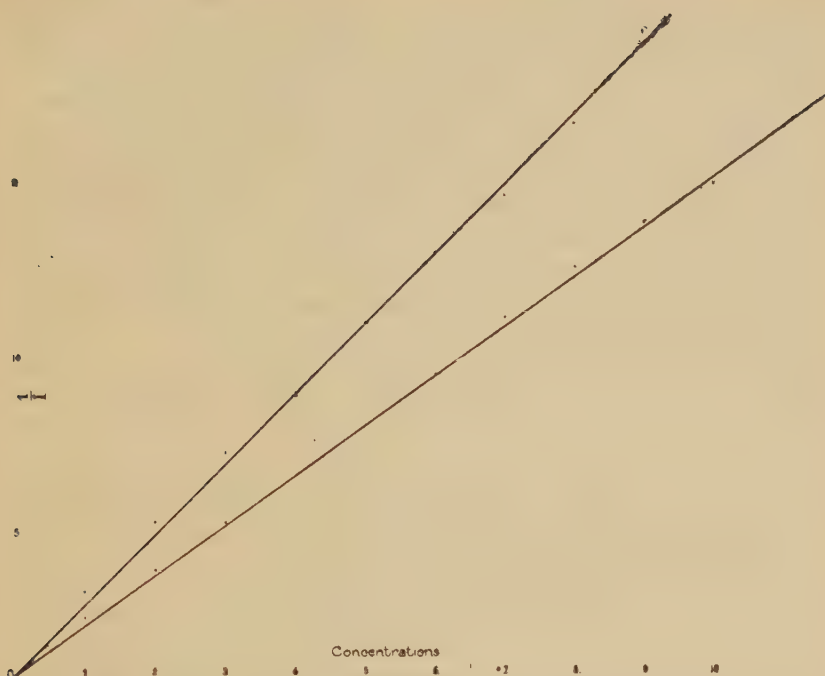


FIG. 10. — Variation de la lumière réfléchié par du carbonate de plomb teint au bleu de méthylène, en fonction de la quantité de colorant. Mesures effectuées entre nicols croisés. Les deux courbes sont relatives : l'une à la longueur d'onde 5 460 Å, l'autre à la longueur d'onde 5.795 Å.

Cette courbe étant également une droite, la loi de $1/I$ se trouve confirmée aussi pour les pâtes colorées.

Le carbonate de plomb étant un support basique, on pouvait penser qu'il réagissait sur le bleu de méthylène. Nous avons recommencé l'expérience avec le même colorant, en remplaçant le carbonate de plomb par du kaolin. Nous avons obtenu des résultats absolument identiques.

Les quelques exemples que nous avons étudiés montrent que la théorie du phénomène de diffusion sur les surfaces opaques rend parfaitement compte des résultats obtenus.

En résumé, nous avons vérifié que l'inverse de la quantité

de lumière diffusée par un corps diffusant homogène est une fonction linéaire du coefficient d'absorption. La loi a été vérifiée avec la cellulose, le carbonate de plomb et le kaolin comme support, le bleu Helvétia, le bleu de méthylène, la rhodamine; le violet de méthyle comme colorant et pour diverses longueurs d'onde. Dans certains cas où la loi précédente est infirmée, nous avons trouvé une explication des divergences observées, en parfait accord avec la théorie.

Cette démonstration expérimentale de la validité de la loi pour les colorants non colloïdaux nous a permis d'aborder le tracé des courbes d'absorption par diffusion.

Tracé de la courbe d'absorption par diffusion, exemple :

Violet de méthyle

Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes proposé de tracer la courbe d'absorption d'une matière colorée par analyse de la lumière diffusée.

Nous avons montré que la théorie de diffusion s'applique dans les cas où le colorant teint profondément son support. C'est le cas de nombre de corps et en particulier du violet de méthyle, dont nous avons déjà donné la courbe par transparence.

Il nous semblait utile de retracer la courbe de ce corps par diffusion, la comparaison des deux résultats devant nous fournir une preuve indiscutable de la validité du procédé. Voici comment on opère :

On laisse tomber une goutte de la solution de violet de méthyle sur un carton blanc. La tache sèche, on prélève à côté d'elle un bout de carton blanc qu'on fixe à l'aide de l'agrafe sur la table tournante T. La mise au point et le réglage des deux faisceaux étant réalisés, on croise les nicols et on mesure des logarithmes des rapports $\frac{I_0}{I}$ pour toute une série

de longueurs d'onde. On remplace ensuite le papier témoin par le papier taché et l'on recommence la même série de mesures. A l'aide des chiffres obtenus, on calcule les valeurs

$\frac{I_0}{I} = 1$ pour le papier taché et pour le papier blanc. Les différences entre les deux chiffres sont portées en ordonnées et les longueurs d'ondes en abscisses.

Nous reproduisons ci-contre une courbe ainsi tracée, à côté d'une courbe d'absorption du violet de méthyle obtenue par transparence (fig. 11).

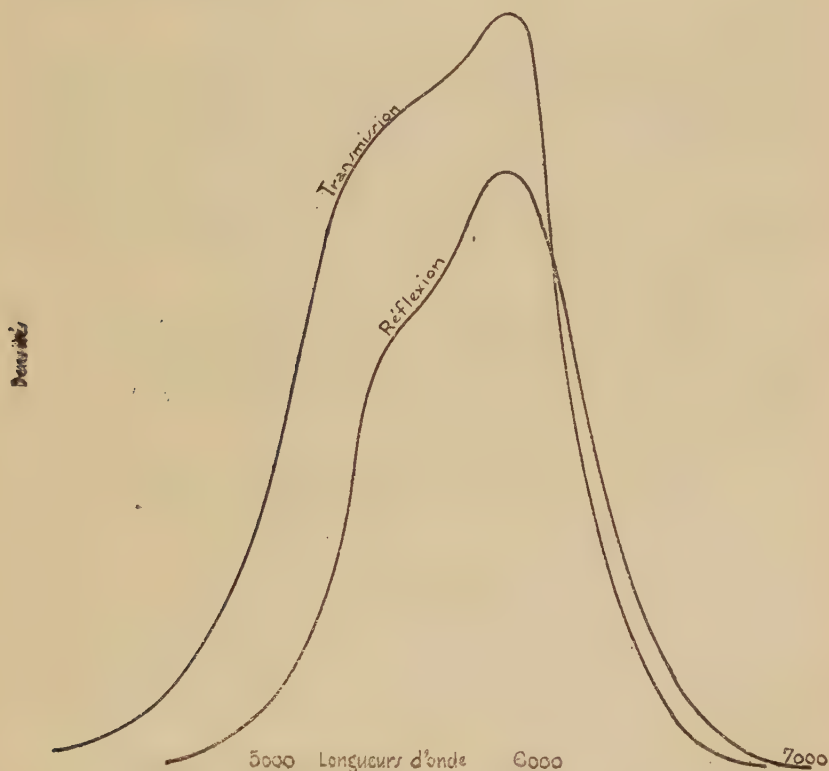


FIG. 11. — Comparaison de la lumière transmise à travers un papier teint au violet de méthyle et réfléchi sur le même papier. On a porté en ordonnées le logarithme de la quantité de lumière transmise, et l'inverse la quantité de la lumière réfléchie.

La similitude des deux courbes justifie pleinement la valeur du procédé.

IV

Applications

Le tracé des courbes d'absorption par réflexion peut être utilisé pour un grand nombre d'applications. En particulier, il sera précieux chaque fois que l'objet en étude sera un exemplaire unique et précieux, il sera indispensable chaque fois qu'il s'agira d'un corps insoluble dans tous les solvants usuels. Les applications possibles découlent de ces conditions. Citons parmi celles que nous avons envisagées des applications médico-légales.

Comparaison de taches d'encre d'origines différentes. (C'est d'ailleurs pour résoudre cette question que M. le Professeur Charles SANNIÉ nous a proposé le sujet d'étude ci-dessus).

Etude d'une tache de sang sur un support poreux.

Comparaison de la teinture des fibres des tissus.

Citons encore :

L'étude comparative des pigments utilisés par les maîtres des différentes écoles de peinture.

Et enfin en restant au strict point de vue scientifique, l'identification des produits insolubles par leur courbe de lumière de diffusion, comme on le fait dans un si grand nombre de cas pour la courbe d'absorption.

Nous avons choisi deux exemples pour illustrer notre travail.

Comparaison des taches d'encre.

Les taches d'encre se trouvant sur papier buvard, la couleur de diffusion était donc donnée par une loi de la forme $1/I = 1 + K \alpha$. α étant le coefficient d'absorption. Les ta-

ches comparées étaient respectivement formées de bleu de méthylène et de bleu Helvétia. La figure 12 montre le résultat obtenu. On voit que les courbes sont nettement différentes, que le maximum d'absorption est notablement décalé de 300 Å. On peut donc ainsi différencier des taches d'encre d'origine différente.

Etude d'une tache de sang.

Nous nous sommes proposé d'étudier ce que devient une tache de sang formée sur papier filtre et abandonnée à l'air. On sait qu'une telle tache subit des modifications progressives qui se traduisent, d'une part par une variation de la couleur qui s'approfondit, et d'autre part par une insolubilisation progressive dans l'eau.

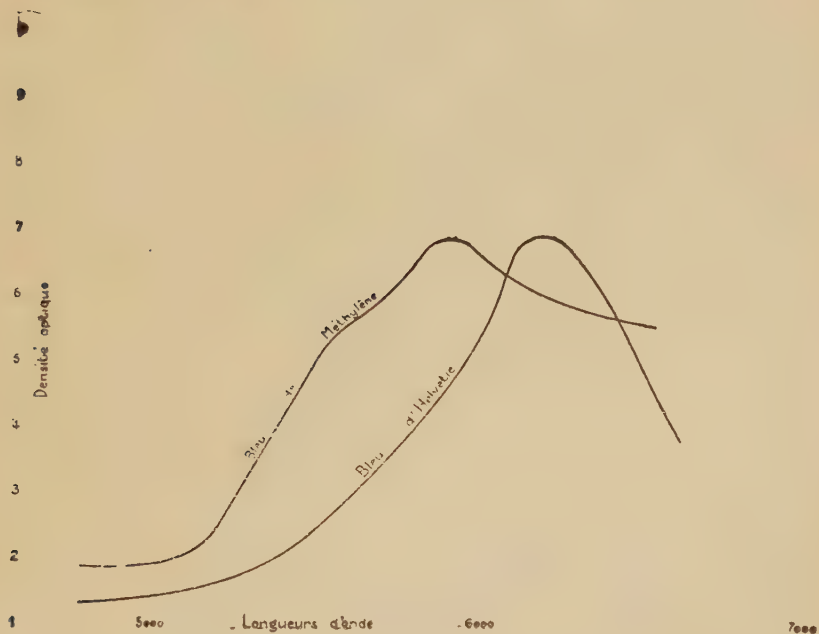


FIG. 12 — Comparaison de la courbe d'absorption mesurée par réflexion de deux taches d'encre bleue sur papier filtre.

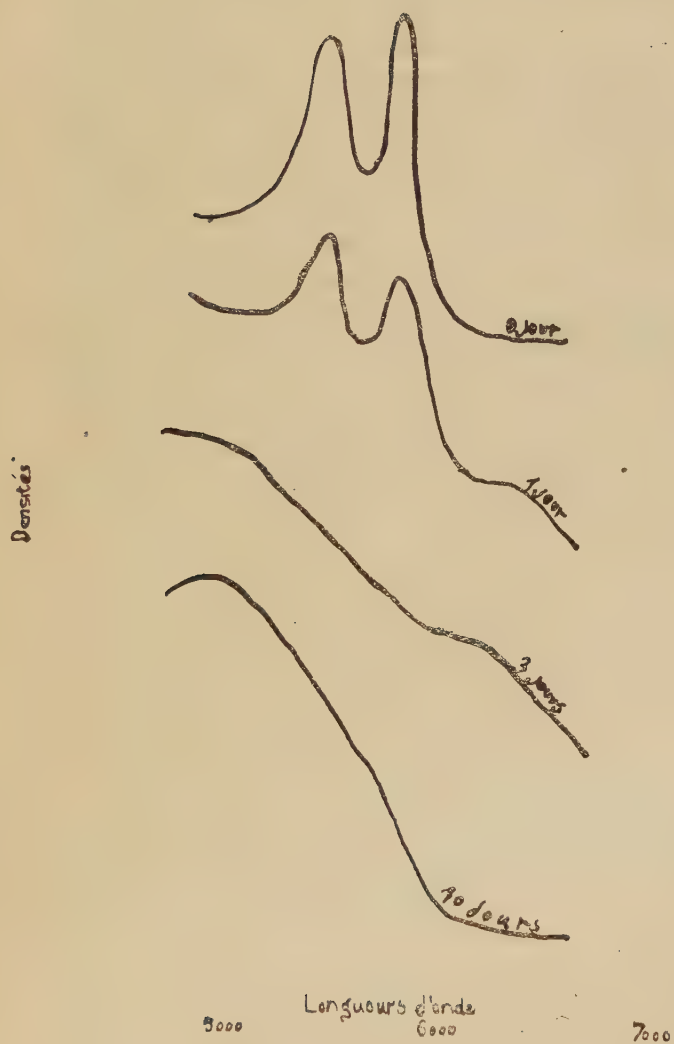
A

Densités



Fig. 13 — Etude du vieillissement d'une tache de sang.
 Comparaison de courbes d'absorption mesurées :
 en A directement par réflexion ;

B



en B après redissolution dans l'eau distillée et par transmission.

On pourrait certes suivre ce phénomène par dissolution dans l'eau, mais cela suppose des taches en assez grand nombre pour obtenir une quantité suffisante de liquide et pour pouvoir le renouveler assez souvent ; or, en médecine légale, il est fréquent que l'on ne dispose que de quelques taches minuscules, insuffisantes même pour donner une solution unique. D'autre part, il est possible que la simple solubilisation modifie la tache que l'on désire étudier. On sait en particulier avec quelle facilité se forme la méthémoglobine en solution.

Afin de ne pas prolonger trop longtemps nos expériences, celles-ci n'ont porté que sur six jours. Nous avons tracé la courbe d'une part par réflexion, d'autre part par transparence après solubilisation dans l'eau distillée. La figure 13 montre les résultats obtenus. On constatera que l'évolution, telle qu'elle se présente sur le papier, apparaît toute différente de ce que l'on observe après que la tache a été solubilisée. On voit le parti que l'on peut tirer de cette nouvelle technique optique.

Résumé et Conclusions

1° L'étude de la lumière réfléchie à la surface d'un corps coloré montre que celle-ci ne suit pas les lois ordinaires de l'absorption.

2° Il faut distinguer la lumière diffusée en profondeur de celle diffusée à la surface. Nous avons étudié systématiquement cette dernière fraction parasite et montré que l'on pouvait l'éliminer complètement au moyen de deux nicols croisés.

3° Cette élimination ne suffit pas à expliquer la divergence avec les lois classiques de l'absorption. Son étude systématique nous a permis de vérifier que dans le cas d'une teinture homogène en profondeur elle suivait la loi $1/I = 1 + KC$ dans laquelle C est la concentration du colorant et K une constante dépendant du coefficient de diffusion. Nous avons vérifié cette loi pour la cellulose, le carbonate de plomb et le kaolin comme support, le bleu de méthylène, le bleu Helvétia, la rhodamine et le violet de méthyle, comme colorants et pour différentes longueurs d'onde.

4° La loi précédente est modifiée si la teinture n'est pas homogène. Elle tend vers la loi logarithmique lorsque le colorant se concentre à la surface.

5° L'application de ces formules permet de retrouver la courbe d'absorption caractéristique en opérant sur la lumière réfléchie.

6° Nous avons appliqué la méthode à la comparaison des taches d'encre d'origine différente et à l'étude du vieillissement d'une tache de sang. Dans ce dernier cas, on a pu ainsi obtenir des résultats différents de ce que donne la solubilisation de la tache dans l'eau distillée.

Vu bon à imprimer,

Le Président de la Thèse : Vu, le Doyen de la Faculté :
E. TASSILLY. PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie de Paris :
S. CHARLÉTY.

Table des Matières

	Pages
Introduction	11
CHAPITRE I.	
Notions fondamentales, principes des mesures	14
CHAPITRE II.	
Etude de l'absorption des papiers colorés	19
CHAPITRE III.	
Etude de l'absorption par diffusion	26
CHAPITRE IV.	
Applications	46
CHAPITRE V.	
Résumé et Conclusions	51
